

# Sun protection products for humans or animals - contain new triazine compounds with at least two anilino ring substituents prepared by reacting aniline(s) with cyanuric chloride

**Patent Number : EP-818450**

*International patents classification : A61K-007/42 C07D-251/70 A61K-007/00 A61K-007/44 A61K-031/53 C07D-251/50 C07D-251/52*

**• Abstract :**

EP-818450 A Triazine compounds of formula (1) are new. R = halogen, 1-22C (alkoxy)alkyl, 1-22C (hydroxy)alkoxy, -NHR1, -N(R1)2 or group of formula (1a); X1-X3 = -CONHR1, -N(R2R3), -SO2R4, CN, -C(O)R5 or -C(O)OR6; R1 = H, 1-22C alkyl, 6-12C aryl (optionally substituted with at least one 1-4C alkyl), 7-10C arylalkyl (optionally substituted with at least one 1-4C alkyl), 5-8C cycloalkyl or group of formula -(alkylene-O)m1-A1 (1b); A1 = 1-8C alkyl, 5-8C cycloalkyl, 6-12C aryl (optionally substituted with at least one 1-4C alkyl) or 7-10C arylalkyl (optionally substituted with at least one 1-4C alkyl); m1 = 1-10; R2, R3 = H, 1-22C alkyl, 5-8C cycloalkyl, 6-12C aryl (optionally substituted with at least one 1-4C alkyl), 7-10C aryl (optionally substituted with at least one 1-4C alkyl) or a group of formula (1b) or -CO-R1 (1c); R4 = 1-22C alkyl, 5-8C cycloalkyl, 6-12C aryl (optionally substituted with at least one 1-4C alkyl), 7-10C aryl (optionally substituted with at least one 1-4C alkyl), group of formula (1b) or -N(R2R3); R5, R6 = H, 1-22C alkyl, 5-8C cycloalkyl, 6-12C aryl (optionally substituted with at least one 1-4C alkyl), 7-10C aryl (optionally substituted with at least one 1-4C alkyl) or a group of formula (1b); X4-X6 = H or OH, with the provision that compounds containing X1 and X2 as -CONHR1 and X3 as -C(O)OR6, or X1 and X2 as -C(O)OR6 and X3 as -CONHR1, or X1-X3 as -C(O)OR6 are excluded.

Also claimed are (i) the preparation of (1) by reacting 1 mole aniline compound of formula (7a), (7b) or R-H with 1 mole cyanuric chloride and (ii) cosmetic products comprising compounds (1) and standard cosmetic carrier or auxiliary substances.

USE - Used for protecting human or animal hair and skin against damage caused by UV radiation (claimed), especially as UV-A filters in sun creams.

ADVANTAGE - Compounds (1) have a high UV absorption. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : EP-818450 A1 19980114 DW1998-07 C07D-251/70 Ger 25p \* AP: 1997EP-0810425 19970702 DSR: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE JP10067758 A 19980310 DW1998-20 C07D-251/70 15p AP: 1997JP-0182201 19970708

**US6193960** B1 20010227 DW2001-14 A61K-007/42

AP: 1997US-0888940 19970707; 1999US-0231152 19990115;

2000US-0544852 20000406

Priority n° : 1996CH-0001706 19960708

Covered countries : 20

Publications count : 3

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (CIBA ) CIBA SPECIALTY CHEM HOLDING INC

(CIBA ) CIBA SPECIALTY CHEM CORP

Inventor(s) : LUTHER H; METZGER G; REINEHR D

**• Accession codes :**

Accession N° : 1998-065254 [07]

Sec. Acc. n° CPI : C1998-022712

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-V04C D08-B09A E07-D13A

Derwent Classes : A25 A96 D21 E13

Compound Numbers : 9807-A7001-N 9807-A7001-P

**• Update codes :**

Basic update code : 1998-07

Equiv. update code : 1998-20; 2001-14

**Others :**

Image Copyright

Derwent 2002

UTE4

2001-03





(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 818 450 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
14.01.1998 Patentblatt 1998/03

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C07D 251/70, A61K 7/42,  
C07D 251/50, C07D 251/52

(21) Anmeldenummer: 97810425.5

(22) Anmeldetag: 02.07.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 08.07.1996 CH 1706/96

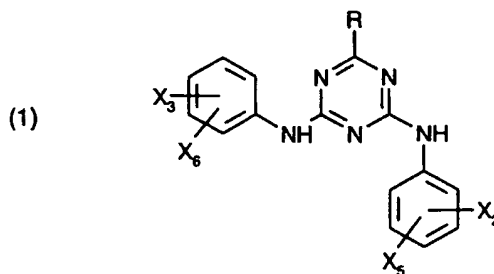
(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:

- Metzger, Georges  
68480 Moernach (FR)
- Reinehr, Dieter  
79400 Kandern (DE)
- Luther, Helmut  
79639 Grenzach-Wyhlen (DE)

### (54) Triazinderivate als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft neue s-Triazinverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser neuen Verbindungen als UV-Filter in Sonnenschutzmitteln.  
Die neuen Verbindungen entsprechen der Formel



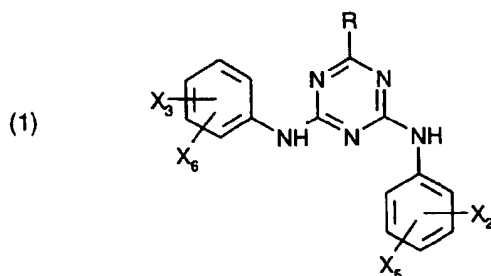
Die erfindungsgemässen Triazinverbindungen der Formel (1) zeichnen sich durch eine hohe UV-Absorption aus und eignen sich insbesondere als UV-A-Filter, d.h. zum Schützen von ultraviolett empfindlichen organischen Materialien, insbesondere der Haut und der Haare von Menschen und Tieren vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung.

EP 0 818 450 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue s-Triazinverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser neuen Verbindungen als UV-Filter in kosmetischen Mitteln, insbesondere Sonnenschutzmitteln.

Die neuen s-Triazinverbindungen entsprechen der Formel

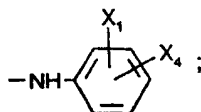


worin

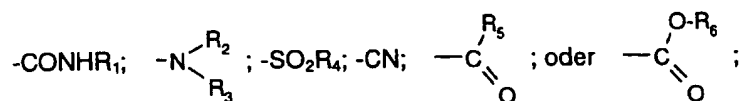
R Haloaagen; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxy; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxyalkyl; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Hydroxyalkoxy; -NHR<sub>1</sub>;



oder einen Rest der Formel (1a)



X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> unabhängig voneinander



R<sub>1</sub>

Wasserstoff; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; oder einen Rest der Formel



worin

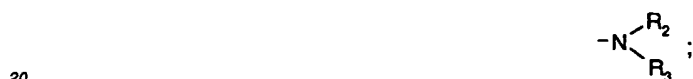
A<sub>1</sub> geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl; oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl; und m<sub>1</sub> 1 bis 10; bedeuten,

5 R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl; einen Rest der Formel (1b); oder einen Rest der Formel



15 R<sub>4</sub> verzweigtes oder geradkettiges C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl; einen Rest der Formel (1b); oder



25 R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl; oder einen Rest der Formel (1b);

30 X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub> und X<sub>6</sub> Wasserstoff; oder Hxdroxy; bedeuten;

wobei Verbindungen der Formel (1) nicht mitumfasst sind, worin X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> -CONHR<sub>1</sub>; und X<sub>3</sub>



40 oder Verbindungen, worin X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub>



und X<sub>3</sub> -CONHR<sub>1</sub>; oder Verbindungen, worin X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub>



bedeuten.

55 Geradkettiges und verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl,

Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl oder Eicosyl.

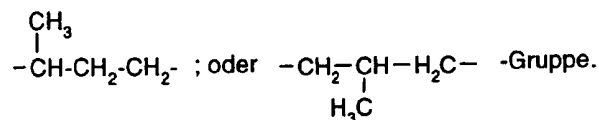
Beispiele für geradkettiges und verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy sind z. B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, n-Heptyloxy, n-Octyloxy, Isooctyloxy, n-Nonyloxy, Isododecyloxy, Decyloxy, n-Dodecyloxy, Heptadecyloxy Octadecyloxy oder Eicosyloxy.

C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl bedeutet z.B. Cyclopentyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und insbesondere Cyclohexyl.

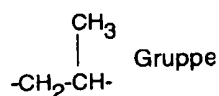
Als Beispiele für C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl sind insbesondere Phenyl, Naphthyl und Biphenyl zu nennen.

Beispiele für C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl sind Benzyl, Phenethyl, α-Methylphenethyl oder α,α-Dimethylbenzyl.

"Alkylen" in der Formel (1b) bedeutet eine bivalente Alkylengruppe mit 2 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Es handelt sich dabei vorzugsweise um die -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-;



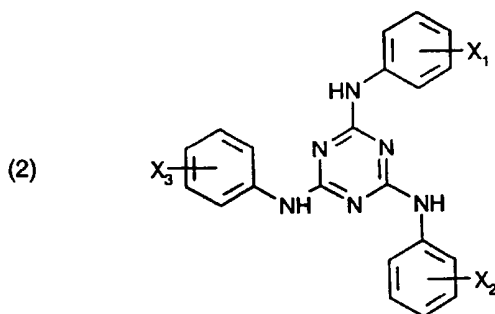
Unter diesen Alkylen-Gruppen sind ganz besonders die -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- und die



bevorzugt.

Halogen bedeutet Fluor, Brom, Iod oder vorzugsweise Chlor.

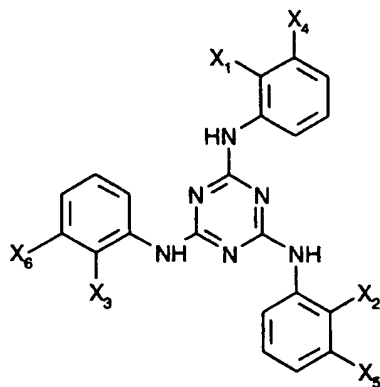
Vorzugsweise kommen Triazinverbindungen der Formel



in Betracht. X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> haben dabei die in Formel (1) angegebene Bedeutung.

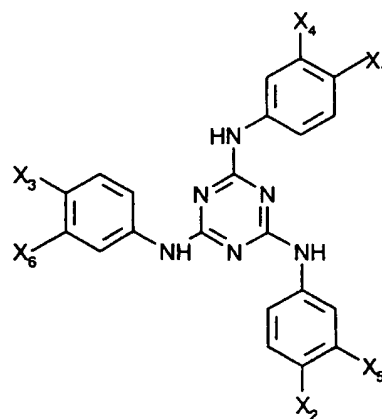
Im Vordergrund stehen Triazinverbindungen der Formel (1), worin X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> in ortho-Stellung zum Phenylaminorest des Triazins stehen, also Verbindungen der Formel

(3)



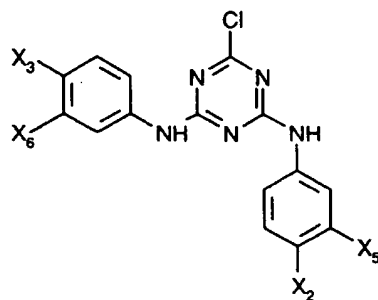
oder ganz besonders Triazinverbindungen der Formel (1), worin X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> in para-Stellung zum Phenylaminorest des Triazins stehen, also Verbindungen der Formel

(4)



beziehungsweise Verbindungen der Formel

(5)



X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>; und X<sub>6</sub> haben dabei die in Formel (1) angegebene Bedeutung.

Vorzugsweise kommen Triazinverbindungen der Formel (1) zum Einsatz, worin X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> and X<sub>3</sub> unabhängig voneinander einen Rest der Formel

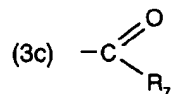


5

bedeuten.  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  haben dabei die in Formel (1) angegebene Bedeutung.  
Unter diesen Verbindungen sind wiederum diejenigen bevorzugt, worin

10

$\text{R}_2$  Wasserstoff und  
 $\text{R}_3$  einen Rest der Formel



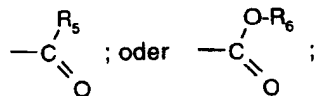
15

bedeutet, worin  
 $\text{R}_7$  geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkyl oder einen Rest der Formel (1b) bedeutet.

20

Weitere interessante Triazinverbindungen der Formel (1) sind solche, worin  $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  einen Rest der Formel

25



30

und  
 $\text{X}_3$  einen Rest der Formel

35

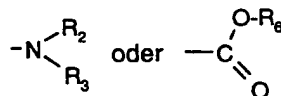


40

bedeuten;  
worin  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  unabhängig voneinander, geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkyl; bedeuten.

Weiterhin sind Triazinverbindungen der Formel (1) bevorzugt, worin  $\text{X}_1$  und  $\text{X}_2$  unabhängig voneinander einen Rest der Formel

45

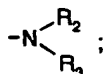


50

und

$\text{X}_3$  einen Rest der Formel

55

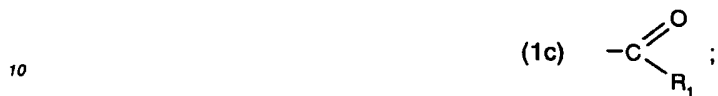




worin

R<sub>2</sub> Wasserstoff;

5 R<sub>3</sub> einen Rest der Formel



und

15 R<sub>1</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander, geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; bedeuten.  
Insbesondere sind Triazinverbindungen der Formel (1) bevorzugt, worin X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> die gleiche Bedeutung haben.

Im Vordergrund des Interesses stehen dabei Triazinverbindungen der Formel

20

25

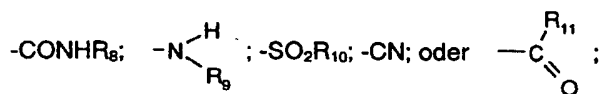
30

35

worin

X<sub>4</sub>

40



45 R<sub>8</sub> Wasserstoff; oder geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; oder einen Rest der Formel (1b);  
R<sub>9</sub> einen Rest der Formel (6a)

50



R<sub>10</sub> geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; oder -NH<sub>2</sub>;  
R<sub>11</sub> geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; oder einen Rest der Formel

55

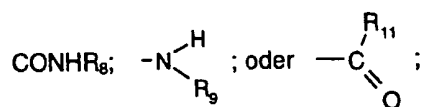
(6b) {Alkylen-O} A<sub>2</sub>

R<sub>12</sub> Wasserstoff; oder geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; und

A<sub>2</sub> geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; bedeuten.

Ganz besonders interessant sind dabei Verbindungen der Formel (6), worin

5 X<sub>4</sub>



10

worin

R<sub>8</sub> Wasserstoff; oder geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; oder einen Rest der Formel (1b); und R<sub>9</sub> und R<sub>11</sub> die oben angegebene Bedeutung hat.

15

Weiterhin sind Triazinverbindungen der Formel (1) bevorzugt, worin

R<sub>4</sub> verzweigtes oder geradkettiges C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; oder

20



25 bedeutet, und

R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> die in Formel (1) angegebene Bedeutung haben.

Unter diesen Triazinverbindungen sind ganz besonders diejenigen Verbindungen bevorzugt, worin

R<sub>2</sub> Wasserstoff und

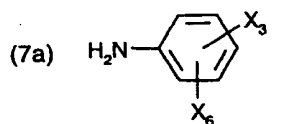
30 R<sub>3</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl;

bedeuten, oder Triazinverbindungen, worin

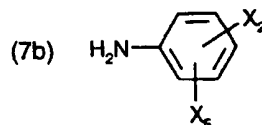
R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> Wasserstoff bedeuten.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Triazinverbindungen der Formel (1) erfolgt in an sich bekannter Weise, wie z.B. durch Umsetzung von 1 Mol Cyanurchlorid mit jeweils 1 Mol der entsprechenden Anilinverbindungen der Formeln

40



45



50

oderr R-H.

R, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>5</sub> und X<sub>6</sub> haben dabei die in Formel (1) angegebene Bedeutung

55 Die Reaktion wird gewöhnlich bei einer Temperatur von 50 bis 200°C in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt.

Geeignete Lösungsmittel sind dabei zum Beispiel Acetonitril; Ketone, wie z.B. Aceton oder Methylethylketon; Ether, wie z.B. Diethylether, Diisopropylether, Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF) oder Dioxan; aliphatische

oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Pentan, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Mischungen davon; oder aliphatische Carboxylsäureester wie z.B. Ethylacetat. Für das erfindungsgemässe Herstellungsverfahren wird als Lösungsmittel vorzugsweise Dimethylformamid (DMF) verwendet.

Die allgemeine Reaktion von Trihalogenotriazinverbindungen, wie z.B. Cyanurfluorid oder Cyanurchlorid, bei der die drei Halogenatome durch Aminoreste ersetzt werden, sind bekannt und in der technischen Literatur, insbesondere der Fachliteratur, die sich mit Farbstoffen und optischen Aufhellern befasst, ausführlich beschrieben.

Die erfindungsgemässen Triazinverbindungen der Formel (1) eignen sich insbesondere als UV-A-Filter, d.h. zum Schützen von ultraviolett empfindlichen organischen Materialien, insbesondere der Haut und der Haare von Menschen und Tieren vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung. Diese Verbindungen eignen sich daher als Lichtschutzmittel in kosmetischen, pharmazeutischen und veterinärmedizinischen Präparaten. Die Verbindungen können sowohl gelöst als auch im mikronisierten Zustand verwendet werden.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet daher ein kosmetisches Präparat, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (1), sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

Für die kosmetische Verwendung haben die erfindungsgemässen Lichtschutzmittel gewöhnlich eine mittlere Partikelgrösse im Bereich von 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1,5, und ganz besonders von 0,1 bis 1,0  $\mu$ . Die erfindungsgemässen Triazinverbindungen, die gewöhnlich wasserunlöslich sind, können durch übliche Methoden, z.B. Mahlen mit z.B. einer Düsen-, Kugel-, Vibrations- oder Hammerrmühle auf die gewünschte Partikelgrösse gebracht werden. Vorzugsweise wird das Mahlen in Anwesenheit von 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew. %, bezogen auf die eingesetzte Triazinverbindung, einer Mahlhilfe, wie z.B. eines alkylierten Vinylpyrrolidon-Polymers, eines Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymers, eines Acylglutamates oder insbesondere eines Phospholipids durchgeführt. Das so erhaltene Nanopigment wird in eine übliche Sonnenschutz-Rezeptur eingearbeitet. Die Herstellung von O/W- oder W/O-Emulsionen mit einem oder mehreren Pigmenten, auch in Gegenwart eines oder mehrerer öl- oder wasserlöslicher UV-Absorber, erfolgt nach bekannten Verfahren für die Herstellungen von Sonnenschutz-Emulsionen.

Die kosmetischen Zubereitungen können neben den erfindungsgemässen Triazinverbindungen auch noch einen oder mehrere weitere UV-Schutzstoffe, wie z.B. Benzophenone, p-Methoxyzimtsäureester, Dibenzoylmethanderivate, Benzylidencampherderivate, p-Aminobenzoesäureester, Salicylsäurederivate, Diphenylacrylat-Derivate, Terephthaliden-Dicamphersulfonsäure, Octyltriazone, Phenylbenzimidazol-Sulfonsäure, Menthylantranilat,  $\text{TiO}_2$  (unterschiedlich umhüllt),  $\text{ZnO}$ , Mica, Benzotriazole oder Vinylgruppen enthaltende Amide oder Zimtsäureamide enthalten. Solche Schutzstoffe sind z.B. in der GB-A-2,286,774 beschrieben oder auch aus Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992) bekannt.

Die erfindungsgemässe kosmetische Zubereitung enthält z.B. 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, einer erfindungsgemässen Triazinverbindung der Formel (1) oder eines Gemisches aus diesen Triazinverbindungen und einen kosmetisch verträglichen Hilfsstoff.

Die Herstellung der kosmetischen Zusammensetzung kann durch physikalisches Mischen des oder der Triazinverbindungen mit dem Hilfsstoff durch gewöhnliche Methoden, wie z.B. durch einfaches Zusammenrühren der Einzelkomponenten erfolgen.

Die erfindungsgemässe kosmetische Zubereitung kann als Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsion, als Öl-in-Alkohol-Lotion, als vesikuläre Dispersion eines ionischen oder nichtionischen amphiphilen Lipids, als Gel, fester Stift oder als Aerosol-Formulierung formuliert werden.

Als Wasser-in-Öl- oder Öl-in-Wasser-Emulsion enthält der kosmetisch verträgliche Hilfsstoff vorzugsweise 5 bis 50% einer Ölphase, 5 bis 20% eines Emulgators und 30 bis 90% Wasser. Die Ölphase kann dabei irgendein für kosmetische Formulierungen geeignetes Öl enthalten, wie z.B. ein oder mehrere Kohlenwasserstofföle, ein Wachs, ein natürliches Öl, ein Silikonöl, einen Fettsäureester oder einen Fettalkohol. Bevorzugte Mono- oder Polyole sind Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Hexylenglykol, Glycerin und Sorbitol.

Für die erfindungsgemässen kosmetischen Formulierungen kann jeder konventionell einsetzbare Emulgator verwendet werden, wie z.B. einer oder mehrere ethoxylierte Ester von natürlichen Derivaten, wie z.B. polyethoxylierte Ester von hydrogeniertem Castor-Öl; oder ein Silikonöl-Emulgator wie z.B. Silikonpolyol; eine gegebenenfalls ethoxylierte Fettsäureseife; ein ethoxylierter Fettalkohol; ein gegebenenfalls ethoxylierter Sorbitanester; eine ethoxylierte Fettsäure; oder ein ethoxyliertes Glycerid.

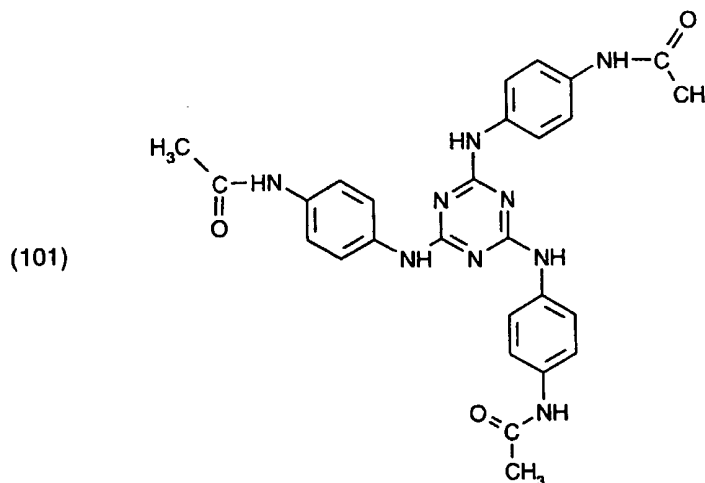
Die kosmetische Formulierung kann auch weitere Komponenten wie z.B. Emollients, Emulsionsstabilisatoren, Haut-Feuchthaltemittel, Hautbräunungsbeschleuniger, Verdickungsmittel wie z.B. Xanthan, Feuchtigkeit-Retentionsmittel wie z.B. Glycerin, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe enthalten.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Formulierungen zeichnen sich durch eine hohe UV-Absorption aus und bieten daher einen sehr guten Schutz der menschlichen Haut gegen den schädigenden Einfluss von Sonnenlicht.

Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der Erfindung.

Beispiel 1:

45g (0,3 Mol) p-Aminoacetanilid werden in 90ml Dimethylformamid (DMF) bei Raumtemperatur gelöst. Innerhalb von 1 bis 2 Minuten werden 9,2g (0,05 Mol) Cyanurchlorid eingetragen. Die Reaktion verläuft exotherm, wobei die Temperatur auf ca. 60°C ansteigt. Man rührt bei einer Badtemperatur von 80°C im Ölbad weiter und engt bei 100°C am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird in 600ml Wasser langsam eingerührt. Dabei fällt die Verbindung der Formel



in dicken Flocken aus.

Nach Absaugen, zweimaligem Nachwaschen mit jeweils 30ml Wasser und anschliessendem Verrühren mit Aceton verbleibt ein fast weisses Pulver.

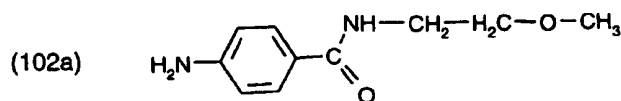
<u>Ausbeute</u>	27,9g (89% d.Th.)
<u>Fp.</u>	215-218°C
<u><math>\lambda_{\max}</math></u>	292 nm (gemessen in Ethanol)

Elementaranalyse (berechnet auf  $C_{27}H_{27}N_9O_3 \cdot 4,5 H_2O$ )

	C	H	N	O
<u>Berechnet</u>	51,91	5,8	20,18	22,11
<u>Gefunden</u>	51,93	5,66	20,42	21,99

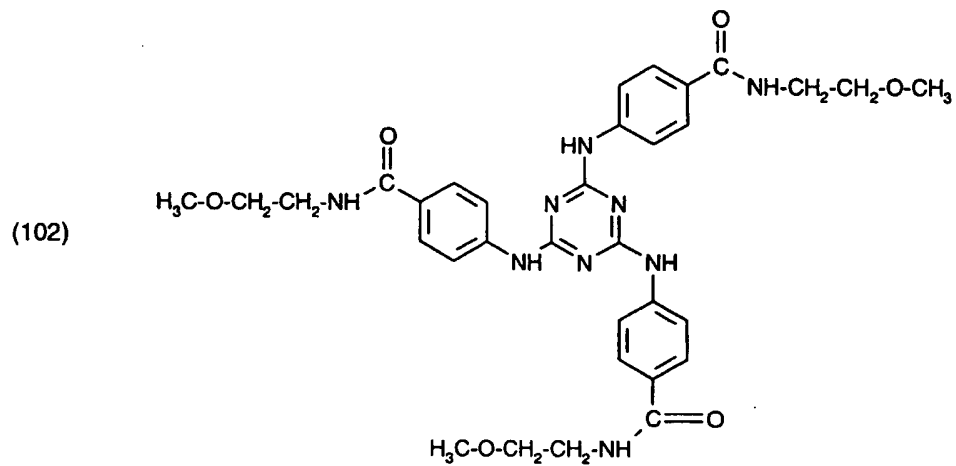
Beispiel 2:

7g (0,03 Mol) der Verbindung der Formel



werden in 10ml Dimethylformamid (DMF) vorgelegt. Dann werden innerhalb von 1 bis 2 Minuten 0,92g (0,005 Mol) Cyanurchlorid unter starkem Rühren eingetragen. Anschliessend wird noch 1,5 Stunden bei 120°C weitergerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 500ml 3%ige Kochsalzlösung gegossen, wobei zunächst alles in Lösung

geht und dann der Niederschlag ausfällt. Es wird noch eine Stunde nachgerührt, abgesaugt und zweimal mit jeweils 25ml Eiswasser nachgewaschen. Nach dem Trocknen verbleiben 3,44g einer hellgelben Substanz, entsprechend der Formel



<u>Fp.</u>	212-215°C.
<u><math>\lambda_{\max}</math></u>	305 nm (gemessen in Ethanol)

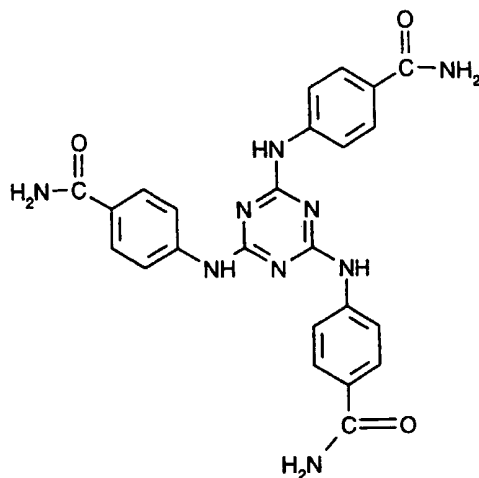
Elementaranalyse (berechnet auf  $C_{33}H_{39}N_9O_6 \cdot (3,2 H_2O)$ )

	C	H	N	O
<u>Berechnet</u>	55,42	6,39	17,62	20,57
<u>Gefunden</u>	55,47	6,25	17,64	20,6

### Beispiel 3:

Man verfährt wie in Beispiel 2 beschrieben, mit dem Unterschied, dass man anstelle der Verbindung der Formel (102a) 9,8g (0,06 Mol) p-Aminobenzamid mit 1,84g (0,01 Mol) Cyanurchlorid in 30ml Dimethylformamid (DMF) umsetzt. Es werden 3,08g eines weissen Pulvers der Formel

(103)



isoliert.

<u>Fp.:</u>	>300°C
<u><math>\lambda_{\max}</math></u>	= 305nm (gemessen in Ethanol).

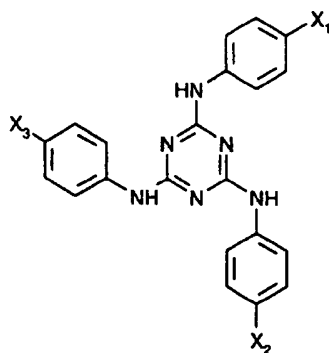
Elementaranalyse (berechnet auf  $C_{24}H_{21}N_9O_3 \cdot [5,2 H_2O]$ )

	C	H	N	O
<u>Berechnet</u>	49,49	5,40	21,84	22,73
<u>Gefunden</u>	49,91	5,22	22,15	22,72

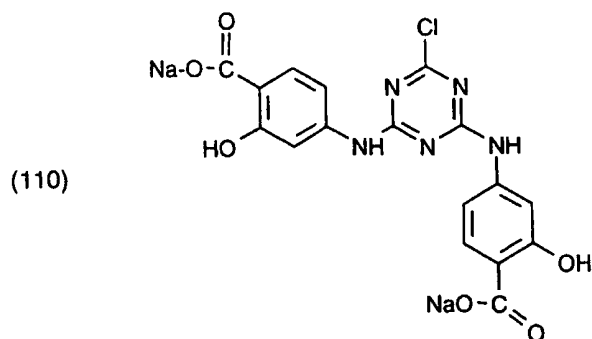
Beispiele 4 bis 9:

Entsprechend Beispiel 1 lassen sich die Verbindungen der Formeln (104) bis (109) herstellen (Tabelle 1):

Tabelle 1



Verbindung der Formel	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	λ <sub>max</sub> [nm]
(104)	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	328
(105)	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{O—C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	328
(106)	—SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	—SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	330
(107)	$\begin{array}{c} \text{—NH—C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{O—C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{O—C}_2\text{H}_5 \end{array}$	305
(108)	$\begin{array}{c} \text{—NH—C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—NH—C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	305
(109)	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—NH—C=O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{O—C}_2\text{H}_5 \end{array}$	330

Beispiel 10:

1,84 g (10mmol) Cyanurchlorid werden in 20ml Aceton gelöst und auf 20g Eis gegossen. Dazu wird eine Lösung von 4,65g (22mmol) 4-Aminosalicylsäure Na-Salz innerhalb von 20 Minuten in 30ml Wasser gegossen und auf 50°C erwärmt, wobei der pH-Wert mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf 8 gehalten wird. Nach 3 Stunden ist die Reaktion beendet. Es wird von wenig ungelösten Anteilen der Verbindung der Formel (110) filtriert, mit Kochsalz gefällt, abgesaugt und mit gesättigter Kochsalzlösung und wenig Eiswasser nachgewaschen.

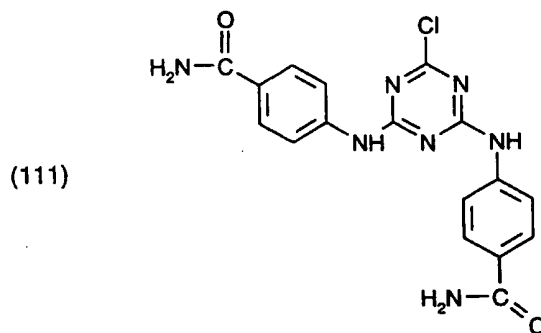
Elementaranalyse berechnet auf C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>ClNa<sub>2</sub>·2 NaCl·3,4 H<sub>2</sub>O

	C [%]	H [%]	N [%]	Cl (total) [%]	davon Cl [%]
berechnet	31,91	2,64	10,94	16,61	11,08
gefunden	32,16	2,68	10,92	16,60	11,24

Ausbeute: 5,7g (8,9 mmol) = 89%

Beispiel 11:

Analog Beispiel 10 lässt sich die Verbindung der Formel



herstellen.

Elementaranalyse berechnet auf C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl·0,8 H<sub>2</sub>O

	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]	H <sub>2</sub> O [%]
berechnet	49,82	3,84	23,92	10,38	3,5



(fortgesetzt)

	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]	H <sub>2</sub> O [%]
gefunden	50,18	4,02	23,37	10,2	3,7

5

Ausbeute: 88%

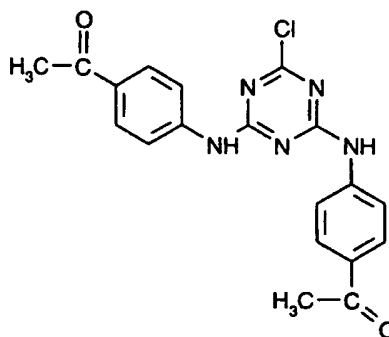
Beispiel 12:

10

Analog Beispiel 10 lässt sich die Verbindung der Formel

15

(112)



20

25

herstellen.

Elementaranalyse berechnet auf C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>5</sub>ClO<sub>2</sub> · 0,25 H<sub>2</sub>O

30

	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]	O [%]
berechnet	59,07	4,3	18,12	9,1	9,41
gefunden	59,32	4,27	18,14	8,61	9,66

35

Ausbeute nach Umkristallisieren aus Dioxan/Wasser: 52 %

Die Verbindungen der Formeln (110) bis (112) sind Ausgangsverbindungen zur Herstellung von unsymmetrischen Triazin-UV-Absorbern. Sie lassen sich mit p-Aminosalicylsäure, p-Aminobenzamid, p-Aminoacetophenon oder p-Aminoacetanilid in Methylcellosolve bei 130°C zu den gewünschten Verbindungen umsetzen.

40

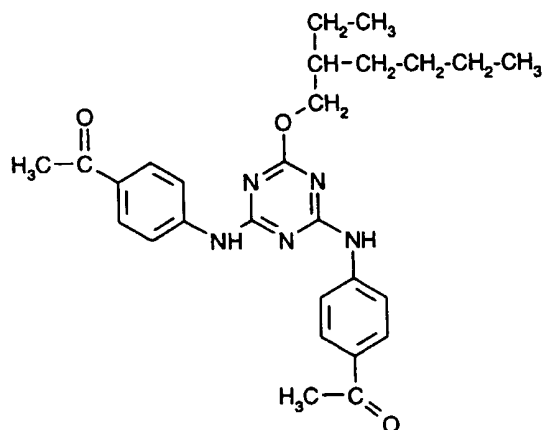
Sie können aber auch mit aliphatischen Aminen oder Alkoholen umgesetzt werden, z.B. zu Verbindungen der Formel

45

50

55

(113)

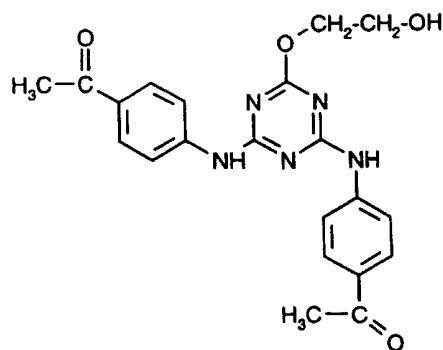


Fp.: 231-232

 $\lambda_{\text{max}} = 323 \text{ nm}$ 

oder mit Ethylenglykol zur Verbindung der Formel

(114)



Fp. = 220-222°C

 $\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$ Beispiel 13:

Die Verbindung der Formel (101) wird nach Mahlung in Wasser mit Quarzsand und unter Zuhilfenahme von 8% Phospholipid (Phospholipon 80) als Hilfsmittel auf eine mittlere Korngröße von 250 nm gemahlen. Die so erhaltene Nanopigmentsuspension wird in die folgende Rezeptur eingearbeitet:

Zusammensetzung:

Phase A:

Dimethicone	2 %
Isopropyl Myristate	9 %
Stearylalkohol	10 %

# EP 0 818 450 A1

(fortgesetzt)

Stearinsäure	4 %
Octyl Methoxycinnamate	3,5 %

## Phase B:

Triethanolamin	1,2 %
Carbomer 934 (1%ig)	5,0 %
50%ige Suspension der Verbindung der Formel (101)	9,6 % (4,8% Wirkstoff)
H <sub>2</sub> O	55,7 %

Phase A wird separat sehr sorgfältig homogenisiert und ebenso wie Phase B getrennt auf 75-80°C erwärmt. Dann wird Phase B in Phase A unter starkem Rühren zugegeben. Unter Rühren läßt man erkalten.

Der Lichtschuttfaktor dieser Sonnencreme beträgt 15,5 (bestimmt mit dem SPF-Analysator SPF 290 von Optometrics).

## Beispiel 14:

Die Verbindung der Formel (101) wird in Wasser mit "Zirkonsand" und unter Hinzufügung von 7% Plantaren 2000 auf eine mittlere Korngröße von 180 nm gemahlen. Die so erhaltene Nanopigmentsuspension wird in folgende Rezeptur eingearbeitet:

Zusammensetzung:

## Phase A:

Ceteareth-6 (and) Stearyl Alkohol	2 %
Ceteareth-25	2 %
Cetearyl Alkohol	5 %
Caprylic/Capric Triglyceride	5 %
Cetearyl Octanate	10 %
Vaseline	5 %

## Phase B:

Propylenglykol	3,0 %
Carbopol 934	0,2 %
50%ige Suspension der Verbindung der Formel (101)	5,0 % (bezogen auf den Wirkstoffgehalt)
H <sub>2</sub> O	57,53 %

## Phase C:

Triethanolamin	0,27 %
----------------	--------

Phase A und B werden auf 75-80°C erwärmt. Dann wird Phase B in Phase A unter gründlicher Homogenisierung zugegeben. Dannach folgt Phase C und es wird intensiv nachhomogenisiert.  
Der SPF dieser O/W Emulsion beträgt 9,5 (bestimmt mit dem SPF-Analysator 290 von Optometrics).

5

# Patentansprüche

## 1. Triazinverbindungen der Formel

10

15

20

25

30

35

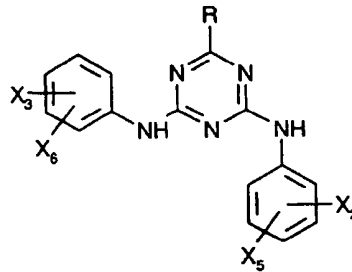
40

45

50

55

(1)



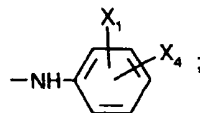
worin

R Halogen; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxy; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Hydroxyalkoxy; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkoxyalkyl; -NHR<sub>1</sub>;

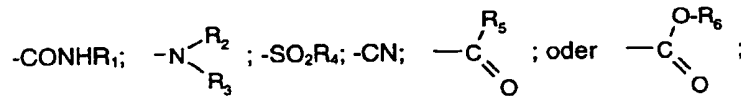


oder einen Rest der Formel

(1a)



X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> unabhängig voneinander



R<sub>1</sub>

Wasserstoff; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; oder einen Rest der Formel

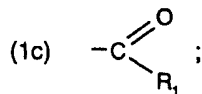


worin

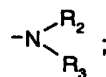
A<sub>1</sub> geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl; oder gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl; und

1 bis 10; bedeuten,

unabhängig voneinander Wasserstoff; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl; einen Rest der Formel (1b); oder einen Rest der Formel

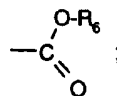


verzweigtes oder geradkettiges C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl; einen Rest der Formel (1b); oder



R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff; geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl; gegebenenfalls mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Aralkyl; oder einen Rest der Formel (1b);

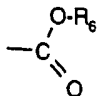
X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub> und X<sub>6</sub> Wasserstoff; oder Hydroxy; bedeuten; wobei Verbindungen der Formel (1) nicht mitumfasst sind, worin X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> -CONHR<sub>1</sub>; und X<sub>3</sub>



oder Verbindungen, worin X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub>



und X<sub>3</sub> -CONHR<sub>1</sub>; oder Verbindungen, worin X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub>

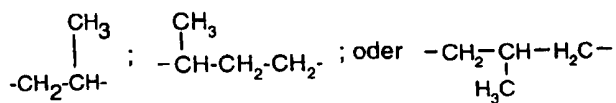


bedeuten.

2. Triazinverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass "Alkylen" in Formel (1b) eine Alkylengruppe

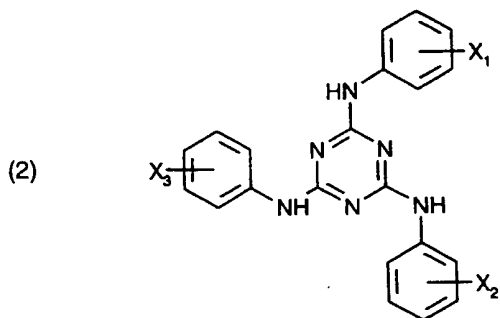
darstellt, die 2 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist.

3. Triazinverbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylengruppe bivalente Reste der Formeln  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ;



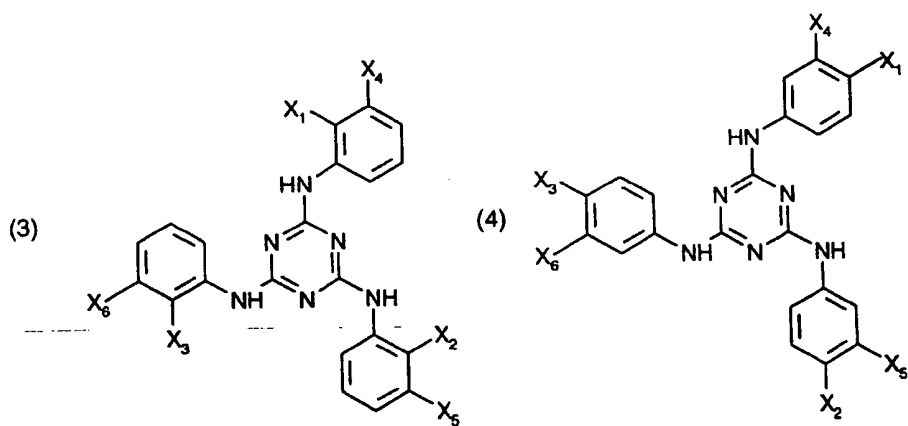
darstellt.

4. Triazinverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel

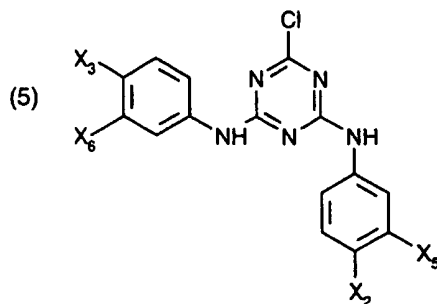


entsprechen, worin  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

5. Triazinverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie den Formeln



oder



entsprechen,

wobei

$X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$  und  $X_6$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

6. Triazinverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  unabhängig voneinander einen Rest der Formel

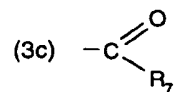


bedeuten; und

$R_2$  und  $R_3$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

7. Triazinverbindungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass

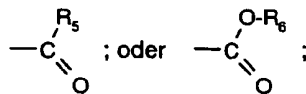
$R_2$  Wasserstoff und  
 $R_3$  einen Rest der Formel



bedeutet, worin

$R_7$  geradkettiges oder verzweigtes  $C_1$ - $C_{22}$ -Alkyl oder einen Rest der Formel (1b) bedeutet.

8. Triazinverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $X_1$  und  $X_2$  einen Rest der Formel



und

$X_3$  einen Rest der Formel



5

bedeuten;

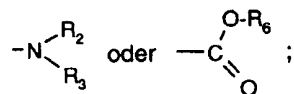
worin

 $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander, geradkettiges oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl; bedeuten.

10

9. Triazinverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass  $X_1$  und  $X_2$  unabhängig voneinander einen Rest der Formel

15

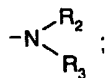


20

und

 $X_3$  einen Rest der Formel

25



30

bedeuten,

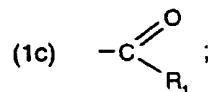
worin

 $R_2$  Wasserstoff;

35

 $R_3$  einen Rest der Formel

40



45

und

 $R_1$  und  $R_6$  unabhängig voneinander, geradkettiges oder verzweigtes  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl; bedeuten.

10. Triazinverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  die gleiche Bedeutung haben.

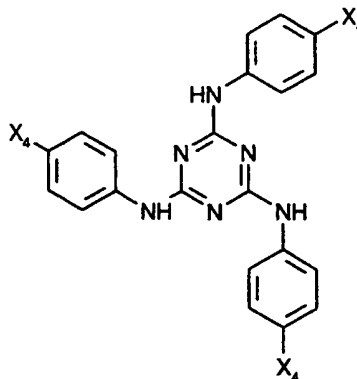
11. Triazinverbindungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel

50

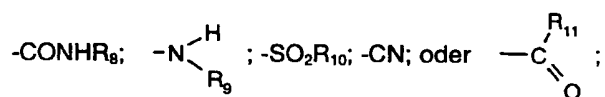
55



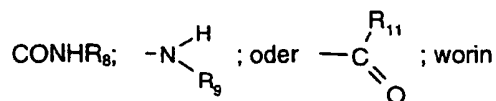
(6)



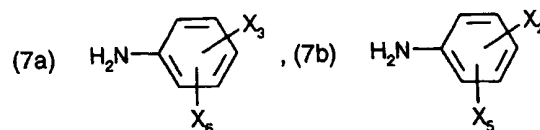
entsprechen, worin

X<sub>4</sub>R<sub>8</sub> Wasserstoff; oder geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; oder einen Rest der Formel (1b);R<sub>9</sub> einen Rest der Formel (6a)R<sub>10</sub> geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; oder -NH<sub>2</sub>;R<sub>11</sub> geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; oder einen Rest der Formel(6b) {Alkyl-O} A<sub>2</sub>R<sub>12</sub> Wasserstoff; oder geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl; und  
A<sub>2</sub> geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; bedeuten.

12. Triazinverbindungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass

X<sub>4</sub>R<sub>8</sub> Wasserstoff; oder geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; oder einen Rest der Formel (1b); und R<sub>9</sub> und R<sub>11</sub> die in Anspruch 11 angegebene Bedeutung hat.

13. Verfahren zur Herstellung der Triazinverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man jeweils 1 Mol einer Anilinverbindung der Formel



oder R-H mit 1 Mol Cyanurchlorid zur Verbindung der Formel (1) umgesetzt, wobei R, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>5</sub> und X<sub>6</sub> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

14. Verwendung der Triazinverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Schützen von menschlichen und tierischen Haaren und der Haut vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung.
15. Kosmetisches Präparat, enthaltend mindestens eine oder mehrere Verbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 12 sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.
16. Präparat nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass es weitere UV-Schutzstoffe enthält.
17. Präparat nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass es als weitere UV-Schutzstoffe Benzophenone, p-Methoxyzimtsäureester, Dibenzoylmethanderivate, Benzylidencampherderivate, p-Aminobenzoessäureester, Salicylsäurederivate, Diphenylacrylat-Derivate, Terephthaliden-Dicamphersulfonsäure, Octyltriazone, Phenylbenzimidazol-Sulfonsäure, Menthylantranilat, TiO<sub>2</sub> (unterschiedlich umhüllt), ZnO, Mica, Benzotriazole oder Vinylgruppen enthaltende Amide oder Zimtsäureamide enthält.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 81 0425

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 10 17 616 B (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AG) das ganze Dokument *	1,4,5,10,14	C07D251/70 A61K7/42 C07D251/50 C07D251/52
X	US 4 839 188 A (UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, INC.) * das ganze Dokument *	1,4-6,10	
X	EP 0 305 190 A (UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, INC.) * das ganze Dokument *	1,4-6	
X	EP 0 196 275 A (CIBA-GEIGY AG) * Beispiel 1 *	1,4-6	
Y	EP 0 087 098 A (BASF AG) * das ganze Dokument *	1,14,15	
Y	EP 0 202 611 A (BASF AG) * das ganze Dokument *	1,14,15	
Y	EP 0 517 104 A (SIGMA PRODOTTI CHIMICI S.P.A) * das ganze Dokument *	1,14,15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C07D A61K
Y	EP 0 570 838 A (SIGMA PRODOTTI CHIMICI S.P.A) * das ganze Dokument *	1,14,15	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29. September 1997	Prüfer Van Bijlen, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtsofortliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EP 0 818 450 A1 (1997.09.29)

